

HS-FCCの開発と実証化

技術部 技術企画3グループ しまだ こうじ
島田 孝司



1. はじめに

流動接触分解装置 (Fluid Catalytic Cracking; 以下 FCC) は、減圧軽油や残油などの重質油を高温の触媒によって分解し、主にガソリンを製造する装置である。1930年代に開発され、現在に至るまで長きに渡って石油精製の中核となっている非常に重要な装置である。

一方、FCCからはプロピレンやブチレンなどの化学品原料も得られる。特にプロピレンは近年アジアを中心に需要が大幅に増加している (図 1)。これまでプロピレン生産量の3分の1程度がFCCから供給されており、プロピレン供給源としても重要な地位を占めていた。残りの3分の2は主にエチレン製造装置 (スチームクラッカー) の副産物として供給されてきたが、エチレン装置の原料は近年、これまでのナフサに代わり安価なエタンにシフトしつつある。ここで、エタン原料ではエチレンのみの生産でプロピレンを併産できないことから、プロピレンを目的生産できる新たな技術の開発が求められている。

このような状況下、当社では、従来型 FCC に比べてプロピレン生産量を飛躍的に増加できる新規 FCC 技術“HS-FCC (High Severity FCC; 高過酷度流動接触分解装置)”を開発した。本稿では、HS-FCC の特徴やセミコマースプラントの運転状況について報告する。

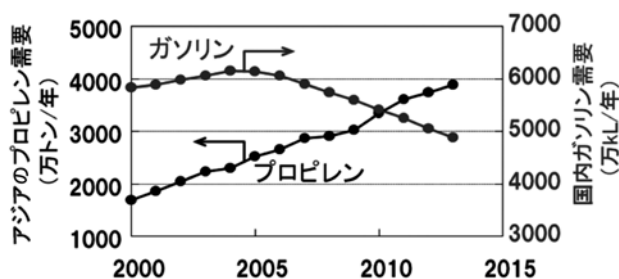


図 1 アジアのプロピレン需要および国内ガソリン需要の推移

2. HS-FCC の特徴

HS-FCC は従来型 FCC と比較して、プロピレン・ブチレンが約 4 倍得られる革新的技術であり (図 2)、この収

率を達成するために、3つの大きな特徴を有している^{1)~7)}。以下、それぞれの特徴について説明する。

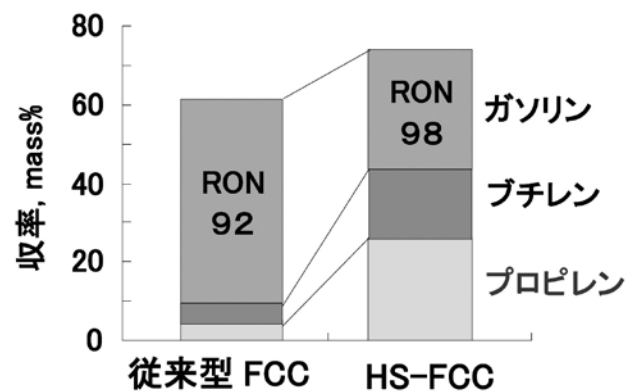


図 2 HS-FCC と従来型 FCC の収率比較

2.1 反応条件

HS-FCC の反応は、高温、短接触時間、高触媒/油比という特徴があり (表 1)、その名の通り過酷度の高い反応条件となっている。

まず、高温で反応させることにより、触媒分解反応によるオレフィン生成が増加する。また、オレフィンとパラフィンの平衡は高温ほどオレフィン側であるため、高温反応によりオレフィン比率を高めることができる。しかし、高温下では過分解による軽質ガス (メタン、エタン等) の生成という望ましくない反応も進行する。そこで、接触時間を短くすることにより過分解を抑制している。さらに、FCC の反応では、循環している触媒が反応の熱を供給しているが、高触媒/油比とすることは触媒分解反応を進めると同時に高温反応を達成することに寄与しているという側面もある。

表 1 HS-FCC の反応条件

	従来型 FCC	HS-FCC
反応温度 (°C)	500	600
反応時間 (秒)	2~3	0.5
触媒 / 油比 (質量比)	5~7	25

2.2 反応器形式

反応条件に加え、プロピレン生産を最大とするための新規な反応器を開発した。従来型 FCC ではライザーと呼ばれる上昇流型反応器が用いられているのに対し、HS-FCC は下降流型反応器 (ダウンナー) となっている。

ライザーでは触媒と油の流れが重力と逆向きであるため、反応器内壁付近で逆流 (バックミキシング) が起こってしまい、反応器内の滞留時間分布が広がる、すなわち不均一な流れとなる。その結果、過分解が生じ、反応を最適に制御することが難しい (図 3)。一方、ダウンナーでは触媒と油の流れが重力と同じ向きであるため、バックミキシングは起こらずスムーズで均一な流れとなり、滞留時間分布がシャープで、反応を最適に制御できるという特徴がある。

ライザーとダウンナーの反応に与える影響について、小型パイロット装置 (0.1 バレル^{*}/日) を用いて検証した結果、同一ガソリン収率を得る場合にダウンナーの方がライザーより軽質オレフィン収率が約 5mass% 高いことを確認し (図 4)、ダウンナーの優位性を証明できた。

^{*}1 バレル ≒ 159L

さらに、ダウンナーの出口部分には生成物と触媒をすばやく分離するための特殊開発のセパレータを備えている。これは、2.1 項に記載した通り、短接触時間を実現するためである。

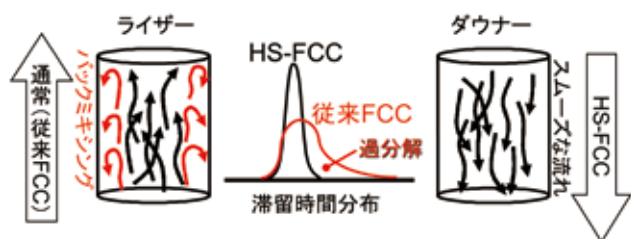


図 3 従来型 FCC と HS-FCC の反応器中の流れと滞留時間分布

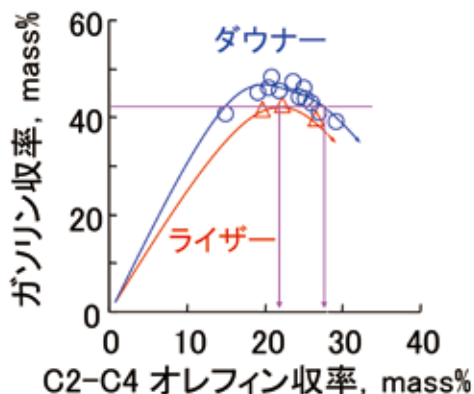


図 4 反応器の違いが反応成績に与える影響

2.3 触媒

FCC の反応条件下では、分解反応と同時に水素移行反応も進行する。水素移行反応とは、分解生成物であるオレフィンが水素供与性分子と二次的に反応しパラフィンが生成する反応のことである。従って、プロピレン生産を最大とするためには、分解反応を進めつつ水素移行反応を抑制することが必要となるが、分解と水素移行はいずれも触媒上の同じ酸点で反応が進むとされており、触媒の設計で水素移行反応だけを抑制することは容易ではない。

ここで、分解反応は 1 分子反応であるのに対し、水素移行反応は 2 分子反応であり、触媒のゼオライト上で隣接した 2 つの酸点で反応が進行することに着目した (図 5)。すなわち、分解反応を起こすゼオライトの酸点の密度を可能な限り下げることにより水素移行反応の抑制を図った。ただし、単純に酸点の密度を下げると酸点の数も減少し、分解反応が同時に抑制されてしまう。その対策として、酸点の密度が低いゼオライトを使用するものの、ゼオライトの含有量は増加することにより酸点の数を維持し、分解反応を抑制することなく水素移行反応を抑制できる。

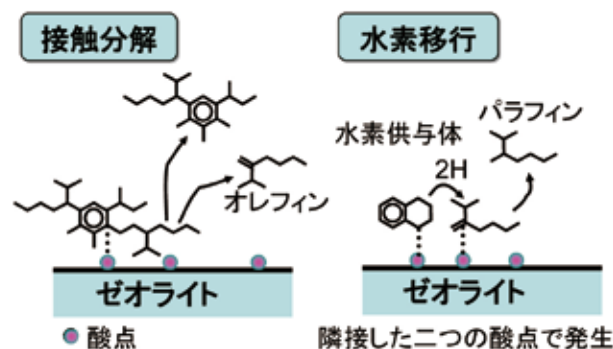


図 5 触媒の酸点上で起こる分解反応と水素移行反応

3. 開発の経緯

HS-FCC の開発は 1990 年代にスタートした。その後、(財)石油エネルギー技術センター (JPEC) の支援による国際共同研究として、サウジアラビア・キングファハド石油鉱物資源大学 (KFUPM) をパートナーとし、同大学に 0.1 バレル/日のパイロット装置を設置して研究を行った。さらにその後、2000 年から国際石油交流センター (JCCP) の支援により、サウジアラビアの国営石油会社であるサウジアラムコの協力を得て、同社のラスタヌーラ製油所に 30 バレル/日のデモプラントを建設し、実証化研究を実施した⁸⁾。

サウジアラビアにおける共同研究の後、日本での 500 バレル/日のコールドフロー装置によるテストを経て、商業プラントに向けた最終段階である 3,000 バレル/日のセミコマーシャルプラントの運転を 2011 年 4 月より開始した (図 6)。

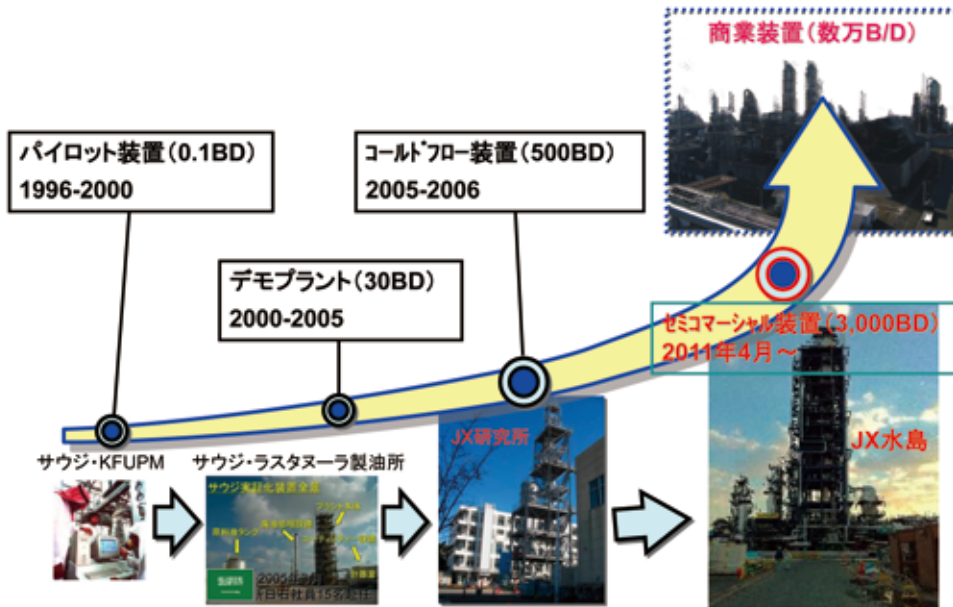


図6 HS-FCC 開発の経緯

このように、商業プラントに向けて数多くのステップを踏んできたが、その理由は、石油精製のプラントは規模が大きく、机上の理論やラボレベルの実験結果だけで商業プラントの建設に踏み切るとはリスクが高いためである。



図7 HS-FCC 実証化装置

4. セミコマーシャルプラントの建設と運転状況

セミコマーシャルプラントは弊社水島製油所に建設され(図7)、2011年4月～2014年3月の3年間の予定で現在運転中である。

本プラントは、「反応・触媒再生セクション」および「生成物の蒸留・回収セクション」から構成されている。反応・触媒再生セクションは前述の通りHS-FCCの固有機器で

あるダウンナー、セパレータを備えており、新規開発技術が導入されているのに対し、生成物の蒸留・回収セクションは従来型FCCと同様の設備構成となっている。

本プラントの運転では、種々の原料・反応条件における収率を確認するとともに、途中で何度か装置を停止し、開放点検を行って各機器のコーキング、摩耗などを確認している。

ここまでの運転による検証結果概要は以下の通りである。

4.1 収率および性状

代表的な収率データを表2に示す。ここまでの運転において、原料は脱硫減圧軽油(脱硫VGO)を主とし、水素化分解VGOや脱硫溶剤脱れき油(脱硫DAO)も短期間処理した。プロピレン収率は最大で19%に達し、また、ガソリンのオクタン価も約98と非常に高いことを確認した。今後、触媒活性調整や運転条件の最適化により、さらなるプロピレン収率の増加を目指していく。

表2 HS-FCC 実証化装置における収率実績

原料	脱硫VGO	水素化分解VGO
収率(mass%)		
プロピレン	17.2	19.0
ブチレン	14.6	16.0
ガソリン	34.8	34.7
性状		
ガソリンオクタン価	97.7	96.8

4.2 HS-FCC 固有機器の性能

ダウンナーは、均一・短時間・高温反応が安定的に実現できることを確認した。また、触媒セパレータは、分離効

率の目標値=95%を達成している。さらに、両機器ともコーキングや摩耗は軽微であり問題ない。

スケールアップの影響については、ここまでのスケールアップは前述の通り各10倍規模で実施してきたが、流動・反応解析を用いた予測性能が、実績とおおむね一致することを確認した。従って、今回のセミコマーシャルプラントの結果を元に、10倍のスケールアップである30,000バレル/日規模の商業プラントの設計が可能と考えられる。

4.3 固有機器以外の機器の信頼性

運転開始以降、連続3ヶ月および6ヶ月運転を完了し、現在8ヶ月運転を実施中である。

ここまでに実施した開放点検において、反応・触媒再生セクションではコーキング・摩耗などの問題は見られていない。また、生成物の蒸留・回収セクションにおいては、主蒸留塔にてコーキングが確認されたが、コーキング抑制対策を取った結果、現在は問題なく運転できている。

以上のように、現在までの脱硫VGOを中心とした運転において大きな問題は確認されていない。今後は、さらに長期の運転および重質原料(脱硫常圧残渣)において収率および連続運転性を検証する予定である。

5. 終わりに

HS-FCCは長い開発期間を経て、ようやくセミコマーシャルプラントの運転まで到達した。現在、セミコマーシャルプラントの運転現場では、世界初の装置を相手に日夜苦勞しながら貴重な運転データ・運転ノウハウを蓄積し続けている。近い将来、商業プラントとしてこの技術を世の中に普及させることを目指し、技術の完成度を高めていく。

なお、ここまでの開発のすべてのステップにおいて、経済産業省の多大なるご支援をいただきました。ここに感謝申し上げます。

— 参考文献 —

- 1) A.Aitani, T.Yoshikawa, T.Ino, Catal. Today, 60, 111 (2000)
- 2) A.G.Ma'adhah, M.Abul-Hamayel, A.Aitani, T.Ino, T.Okuhara, Oil & Gas J., 98, 66 (2000)
- 3) T.Okuhara, T.Ino, M.Abul-Hamayel, A.Maghrabi, A.Aitani, Petrol. Sci. Tech., 19, 685 (2001)
- 4) Maadhah, A., M.Abul-Hamayel, H.Redhwi, A.Aitani, T.Ino, Hydrocarbon Eng., June, p35 (2003)
- 5) T.Ino, A.Siddiqui, M.Abul-Hamayel, Appl. Catal. A: General, 237, p71 (2002)
- 6) T.Ino, Y.Fujiyama, H.Redhwi, A.Aitani, R.Saeed, Catalagram, 94, p44 (2004)
- 7) Y.Fujiyama, T.Okuhara, A.Aitani, R.Saeed, C.Dean, Hydrocarbon Asia, May/June, p20 (2006)

- 8) Y.Fujiyama, H.Redhwi, A.Aitani, R.Saeed, C.Dean, Oil & Gas J., 103, 36 (2005)